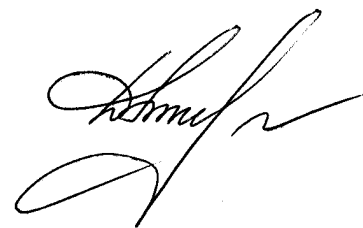


Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка



ДІДЕНКО НАТАЛЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 541.49 + 546.562

**ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II)
З ТІОАМІДАМИ РІЗНОГО ЗАМІЩЕННЯ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ранський Анатолій Петрович,
Вінницький національний технічний університет,
завідувач кафедри хімії та хімічної технології
м. Вінниця

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Миськів Мар'ян Григорович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
професор кафедри неорганічної хімії
м. Львів

доктор хімічних наук, професор
Розанцев Георгій Михайлович,
Донецький національний університет імені Василя Стуса,
завідувач кафедри неорганічної та аналітичної хімії
м. Вінниця

Захист відбудеться «13» вересня 2017 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий « » липня 2017 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради



З. М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ароматичні та гетероциклічні тіоаміди є бідентатними N-, S-вмісними органічними лігандами, що легко вступають у реакцію комплексоутворення із значною кількістю 3d-металів. Цей факт визначає можливість отримання великої кількості різноманітних за своїм складом і будовою координаційних сполук із заздалегідь зазначеними каталітичними, біологічними, триботехнічними та іншими властивостями. До останнього часу зазначені координаційні сполуки отримували лише на безальтернативній основі з використанням традиційного методу синтезу взаємодією тіоамідів різної будови та солей металів в органічних або водно-органічних розчинах. Однак за останні 40–50 років були розроблені перспективні, принципово нові методи, одним із яких є прямий метод синтезу координаційних сполук з металевих порошоків або їх оксидів має низку переваг у порівнянні з традиційними: одностадійність, безвідходність та можливість одержання координаційних сполук, що не утворюються за звичайних умов традиційного синтезу. Згідно з цими посиланнями прямий синтез являє собою перспективний, альтернативний традиційному метод синтезу координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення. Проте використання тіоамідів при отриманні координаційних сполук купруму(II) методом прямого синтезу окреслило низку недосліджених задач стосовно використання окисників різної природи, самих тіоамідів, протонних і апротонних розчинників, а також дослідження оптимальних умов проведення реакцій, що забезпечують максимальний вихід кінцевих координаційних сполук.

Таким чином, прямий синтез і дослідження властивостей координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення в органічних розчинниках різної природи розширює синтетичні можливості отримання координаційних сполук цього класу та є актуальними як в теоретичному, так і практичному відношенні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Розробка наукових основ комплексоутворення 3d- та 4f-металів з N-, O-, S-вмісними органічними лігандами в водно-органічних та органічних розчинниках» (2015–2020 роки, № держ. реєстрації 0114U004691) та науково-дослідної роботи між ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет (м. Дніпро) і Вінницьким національним технічним університетом «Розробка методів і технологій отримання нових речовин та матеріалів малотоннажного хімічного виробництва з використанням вторинної сировини» (2015 рік, № 11/3 від 12.03.2015 року).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами, встановлення їх будови та функціональних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі задачі наукового дослідження:

– розробити методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами;

– у системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$ вивчити вплив окисника (Ox), природи розчинника (Solv), тіоаміду (Thio) та їх стехіометричних співвідношень у реакційній масі на склад і будову комплексів купруму(II) із заміщеними тіоамідами;

– у трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – сталь 45» встановити утворення координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами та їх протизношувальні і антифрикційні властивості;

– визначити рістрегулюючу активність синтезованих координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами для деяких рослин сільського господарства.

Об'єкт дослідження: утворення координаційних сполук 3d-металів в умовах прямого синтезу за участю O-, N-, S-вмісних органічних лігандів та органічних розчинників різної природи.

Предмет дослідження: координаційні сполуки купруму(II) з тіоамідами різного заміщення; прямий синтез у протонних і апротонних органічних розчинниках; фізико-хімічні та функціональні властивості отриманих сполук.

Методи дослідження. Вміст купруму(II) в складі синтезованих координаційних сполук визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі С-115 ПКРС і методом комплексонометричного титрування, сульфур – методом Шенігера, а нітроген – методом К'ельдаля. Будову синтезованих координаційних сполук досліджували методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Specord IR-75) та ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття (ІЧ-фур'є спектрометр Nicolet iS10), а також традиційним/зустрічним синтезом та рентгеноструктурним аналізом (РСА). Склад і будову тіоамідів різного заміщення визначали елементним аналізом, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією. Визначення диметилсульфіду в реакційній масі проводили методом газорідинної хроматографії на хроматографі Chrom-5. Дослідження трибохімічних систем в умовах прямого синтезу та мастильних композицій проводили на машині тертя СМЦ-2.

Наукова новизна отриманих результатів. Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше методом прямого синтезу отримано 23 координаційні сполуки купруму(II) на основі заміщених тіоамідів. Досліджено спектральні характеристики синтезованих сполук, методом прямого рентгеноструктурного аналізу на монокристалі встановлено молекулярну будову двох комплексних сполук.

Вперше методом прямого синтезу досліджено систему $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{Ox} - \text{Solv}$, що дозволило розробити методики синтезу координаційних сполук заздалегідь заданого складу та будови. Результати дослідження взаємодії металеві міді із заміщеними тіоамідами у апротонних розчинниках дозволили запропонувати йон-радикальну схему хімічних перетворень з отриманням координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ та $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2$.

Результати дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – ДМФА – сталь 45» свідчать про можливість утворення в процесі тертя координаційних сполук CuL_2 та покращення протизношувальних і антифрикційних властивостей мастильних композицій на основі оливи I-20А. Вперше встановлено рістрегулюючу активність координаційних сполук CuL_2 щодо деяких сільськогосподарських культур.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені методи прямого синтезу можуть бути використані для подальшого цілеспрямованого синтезу координаційних сполук купруму(II), як з іншими заміщеними тіоамідами (вузол CuN_2S_2), так і з іншими 3d-металами (вузол MN_2S_2). Синтезовані сполуки можуть застосовуватись як добавки до олів і мастил, що покращують їхні протизношувальні та антифрикційні властивості, а також як регулятори росту деяких сільськогосподарських рослин. Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету та на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського. Практичне значення отриманих результатів підтверджено 6 патентами України на корисну модель та відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі та систематизації літературних джерел за темою досліджень, плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних та апробації отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях. Постановка мети і визначення завдань досліджень, а також аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. А. П. Ранським.

Елементний аналіз синтезованих сполук проведено у Вінницькому національному технічному університеті за сприянням к.т.н., доц. Гордієнко О. А. Визначення купруму методом атомно-абсорбційної спектроскопії проводили на базі Вінницької обласної екологічної інспекції спільно з головним спеціалістом Суровцевою О. В. Дослідження ІЧ-спектрів синтезованих сполук проведено в Інституті геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України, м. Дніпро (к.б.н., с.н.с. О. К. Балалаєв). Рентгеноструктурні дослідження проведено у НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків (д.х.н. О. В. Шишкін). Спектральні дослідження ^1H ЯМР синтезованих тіоамідів проведено в Інституті органічної хімії НАН України, м. Київ (к.х.н. В. В. Пироженко). Хроматографічне визначення диметилсульфіду проведено в ДП «Дніпропетровський державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації», м. Дніпро (пров. співроб. О. В. Сандомирський). Рістрегулюючу активність синтезованих сполук досліджували у ДУ «Науково-дослідний технологічний інститут гербіцидів і регуляторів росту рослин» АН РБ, м. Уфа (д.х.н., проф. Р. Б. Валітов). Триботехнічні дослідження отриманих мастильних композицій проводили у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро (к.т.н., доц. В. І. Ситар). Результати роботи [1] використано у дисертації: Гордієнко О. А. Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олів : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Гордієнко Ольга Анатоліївна – Вінниця, 2013. – 201 с. Результати роботи [8] використано у дисертації: Тітов Т. С. Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції : дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01 / Тітов Тарас Сергійович. – Вінниця, 2016. –188 с.

Апробація роботи. Результати досліджень, викладені у дисертації, були представлені у вигляді доповідей на XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Харків, 2011 р.), на VII Міжнародній

науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.), на Міжнародній науково-практичній конференції «II Всеукраїнський з'їзд екологів» (м. Вінниця, 2009 р.), на III Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології» (м. Київ, 2010 р.), на V Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р.), на VII та VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р., 2016 р.), на IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р.) та на щорічній регіональній науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів Вінницького національного технічного університету з участю працівників науково-дослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області. (м. Вінниця, 2010–2016 рр.).

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 26 наукових працях. З них: 1 монографія в співавторстві, 6 статей у фахових журналах, у тому числі 2 статті у вітчизняному періодичному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus; 4 статті в інших виданнях України; 6 патентів України на корисну модель, 9 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, переліку умовних скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (171 найменування) та додатків. Зміст основної частини викладений на 103 сторінках друкованого тексту, містить 27 таблиць та 16 рисунків. Загальний обсяг дисертації становить 196 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету, задачі, об'єкт і предмет досліджень, методи дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів наукових досліджень. Наведено дані щодо особистого вкладу здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень, наведено структуру та об'єм дисертаційної роботи.

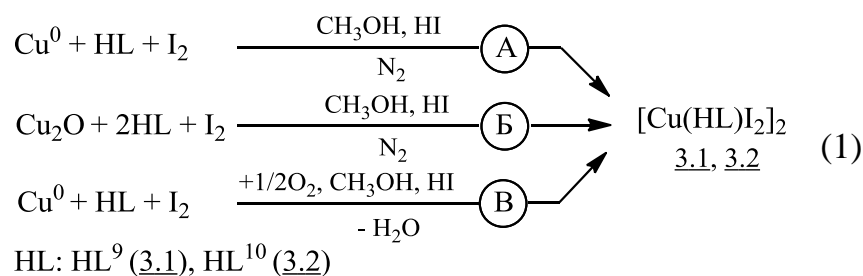
Перший розділ містить узагальнені і систематизовані дані щодо прямого синтезу координаційних сполук різних металів, включаючи і мідь, з O-, N-вмісними органічними лігандами в протонних та апротонних розчинниках. Наведені дані досліджень фізико-хімічних та рентгеноструктурних властивостей синтезованих сполук. Відмічено, що прямий синтез координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами можна розглядати як новий, перспективний, альтернативний традиційному метод синтезу координаційних сполук цього класу. На основі аналізу літературних джерел сформульовано мету та основні задачі наукових досліджень.

У **другому розділі** наведені методики синтезу тіоамідних лігандів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі методами прямого та традиційного синтезу, методики дослідження складу та будови синтезованих сполук, методики дослідження трибохімічної системи «бронза – сталь», рістрегулюючої активності синтезованих сполук.

Третій розділ містить результати досліджень впливу окисника, природи заміщених тіоамідів, органічних розчинників на склад, будову та вихід координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамодами в умовах прямого синтезу.

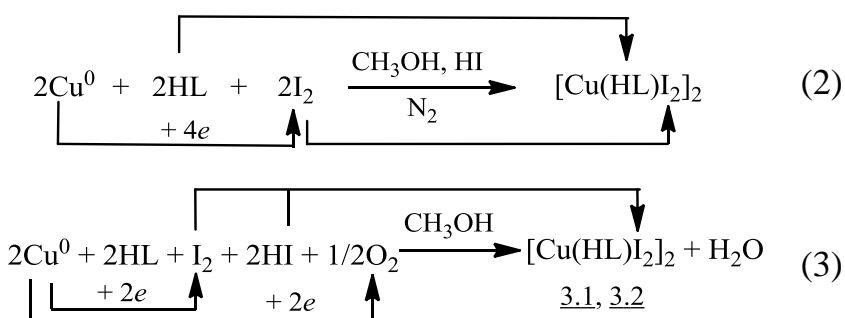
Назви та умовні скорочення досліджених тіоамідів (Thio): N-p-толілтіобензамід (HL¹); N-p-анілілтіобензамід (HL²); N-фенілпіридин-2-карботіоамід (HL³); N-p-толілпіридин-2-карботіоамід (HL⁴); N-p-анілілпіридин-2-карботіоамід (HL⁵); N-фенілхінолін-2-карботіоамід (HL⁶); N-p-фенетиділбензімідазол-2-карботіоамід (HL⁷); N-p-фенілбензімідазол-2-карботіоамід (HL⁸); N-p-толілбензімідазол-2-карботіоамід (HL⁹); N-p-анілілбензімідазол-2-карботіоамід (HL¹⁰); N-p-бромфенілбензімідазол-2-карботіоамід (HL¹¹); N,N-диметилбензімідазол-2-карботіоамід (HL¹²); N-фенілбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹³); N,N-диметилбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹⁴); морфолідбензтіазол-2-тіокарбонової кислоти (HL¹⁵); N-p-хлорфенілбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹⁶); бромфенілбензтіазол-2-карботіоамід (HL¹⁷).

Дослідження впливу природи окисника на утворення комплексів купруму(II) в системі Cu – Thio – Ox – Solv. Дослідження I₂ як окисника в системі Cu⁰ – Thio (HL^{9,10}) – I₂ – CH₃OH проводили за схемою (1):



Встановлено, що утворення комплексів 3.1, 3.2 за методом А проходить за 10,5 і 9,5 год з виходом, відповідно 33,5 і 36,5 %, тоді як за методом Б – за 6,5 і 6,0 год з виходом, відповідно 41,0 і 44,5 %.

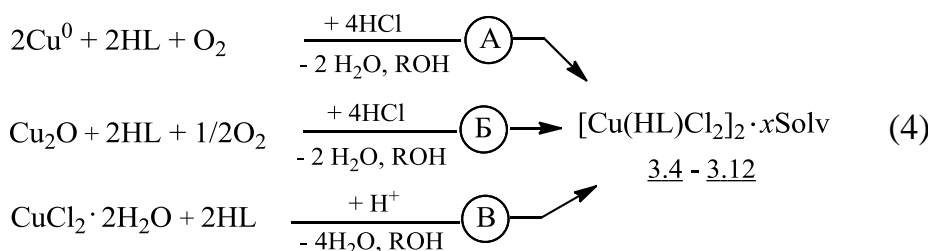
Окиснення металеві міді за методом В проходить за 3,5 години з утворенням комплексів 3.1 і 3.2 та збільшенням виходу, відповідно, до 64,0 і 66,0 %. Отримання сполук 3.1 і 3.2 окисненням металеві міді (методи А, В) можна подати електронними переходами, наведеними на схемах (2), (3). Тобто, збільшення виходу комплексів на



30,5 % (3.1) і 29,5 % (3.2) при порівнянні методу В (схема (3)) із методом А (схема (2)) пояснюється дією двох (I₂ + 1/2O₂) або одного (I₂) окисників, що спричиняє також і суттєве зменшення часу реакції.

В ІЧ-спектрах сполук 3.1 і 3.2 спостерігали близькі валентні коливання групи ν(N–H) тіоамідного фрагмента (–C(=S)NH–) та валентні коливання середньої інтенсивності групи ν(N–H) бензімідазольного фрагмента при відповідно 3240 та 3146 (3075) см⁻¹, а також змішані коливання тіоамідної групи (–C(=S)NH–): «В»-смуга 1605–1395 см⁻¹; «D»-смуга 1320–1180 см⁻¹ та «E»-смуга 965–727 см⁻¹. Сполука 3.2 має валентні асиметричні ν_{as}(C₆H₄–OCH₃) і симетричні ν_s(C₆H₄–OCH₃) коливання відповідно 1265 та 1080 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням метоксильного радикала в ароматичному ядрі.

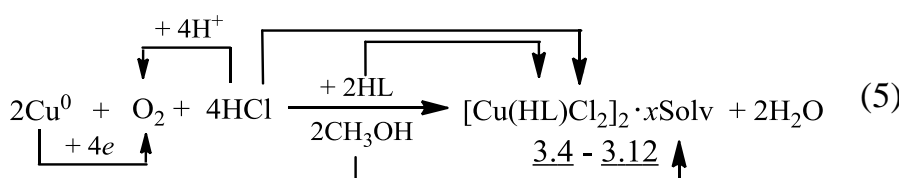
Дослідження системи $Cu^0 - Thio(HL^{3-11}) - O_2 - ROH$. У продовження робіт, що наведені на схемі 1, прямим синтезом були отримані координаційні сполуки загальної формули $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$ за схемою (4). Синтез сполук 3.4–3.12



HL: HL^3 (3.4), HL^4 (3.5), HL^5 (3.6), HL^6 (3.7), HL^7 (3.8), HL^8 (3.9), HL^9 (3.10), HL^{10} (3.11), HL^{11} (3.12); ROH: CH_3OH , $i-C_3H_7OH$;
Solv: CH_3OH ; $x = 0 - 2$

методами А та Б проводили до повного розчинення металеві міді або Cu_2O в середовищі протонодонорних розчинників (CH_3OH та $i-C_3H_7OH$) і HCl . Вихід сполуки 3.8 склав 92 %, тоді як інших комплексів 3.4–

3.7 і 3.9–3.12 лише 41–87 % мас. Електронні переходи та джерело донорів гідрогену ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$) наведені на схемі (5). Встановлено, що швидкість окиснення



металевої міді та утворення сполук $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$ в значній мірі залежить від мольного співвідно-

шення $v(HCl)/v(Cu^0)$. Оптимальне мольне співвідношення $v(HCl)/v(Cu^0)$ для гетероциклічних тіоамідів ($HL^{8,9,11}$) дорівнює 10 (рис. 1). Загальне збільшення цього співвідношення майже не впливає на вихід кінцевих координаційних сполук 3.4–3.12, тоді як зменшення, наприклад, до 6 супроводжується зменшенням виходу координаційних сполук купруму(II) до ~ 60 % мас.

В результаті дослідження складу і будови синтезованих координаційних сполук 3.4–3.12 (елементний та рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-спектроскопія), проведення традиційного/зустрічного синтезу була встановлена їх димерна будова, яка відповідає загальній формулі $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$.

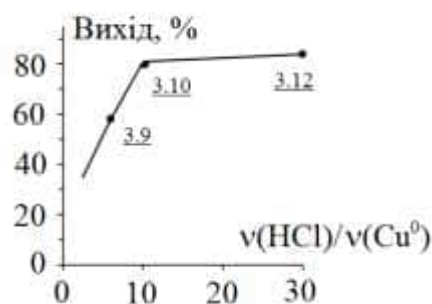


Рис. 1. Залежність виходу $[Cu(HL)Cl_2]_2 \cdot xSolv$ від мольного співвідношення $v(HCl)/v(Cu^0)$

В ІЧ-спектрах комплексів 3.4–3.12 спостерігали валентні коливання $\nu(N-H)$ тіоамідного фрагмента ($-C(=S)NH-$) в області $3356-3256\text{ cm}^{-1}$, а також (комплекси 3.8–3.12) валентні коливання $\nu(N-H)$ бензімідазольного фрагмента $3095-3060\text{ cm}^{-1}$. Валентно-деформаційні коливання тіоамідної групи ($-C(=S)NH-$) фіксували у вигляді трьох смуг: «В»-смуга: $\nu(C=N)$ $1595-1500\text{ cm}^{-1}$, $\nu(N-H)$ $1490-1302\text{ cm}^{-1}$; «D»-смуга: $\nu(C-N)$ $1300-1215\text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=S)$ $1180-1000\text{ cm}^{-1}$; «E»-смуга: $\nu(C=S)$ $990-803\text{ cm}^{-1}$, $\nu(C-N)$ $795-680\text{ cm}^{-1}$.

Будову координаційної сполуки $[Cu(HL^7)Cl_2]_2 \cdot 2CH_3OH$ (3.8) підтверджено даними рентгеноструктурних досліджень. За результатами РСА, кристалічна структура комплексу $[Cu(HL^7)Cl_2]_2 \cdot 2CH_3OH$ (рис. 2) являє собою біядерний комплекс купруму(II) складу $[Cu_2(C_{32}H_{30}N_6O_2S_2)Cl_4]$ та метилового спирту у співвідношенні 1 : 2. Біядерний комплекс має два структурно еквівалентних

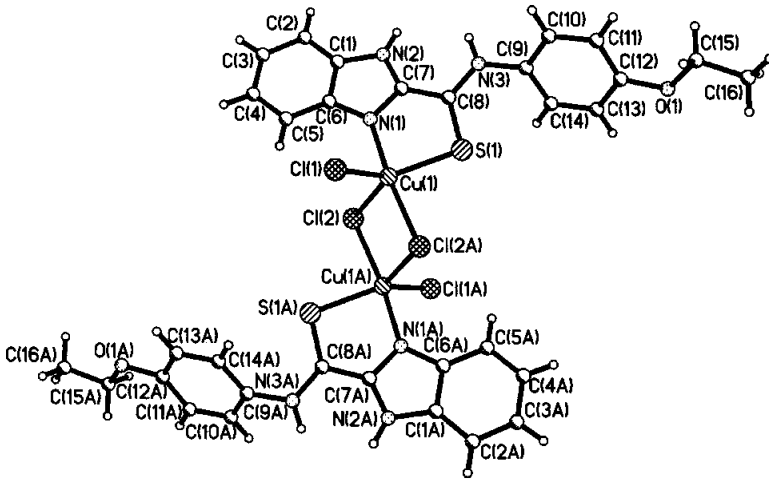


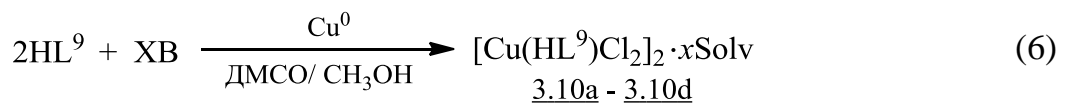
Рис. 2. Структура комплексу
 $[\text{Cu}(\text{HL}^7)\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

атоми купруму, розташованих на відстані 3,620 Å один від одного. Кожний атом купруму п'ятикоординований трьома атомами хлору, два із яких є містковими, а також атомами нітрогену та сульфуру тіоамідного ліганду (HL^7). Координаційний поліедр являє собою сильно викривлену тригональну біпіраміду, в якій атоми N(1) і Cl(2A) знаходяться в аксіальному положенні, а S(1), Cl(1) і Cl(2) – в екваторіальному (валентні кути N(1) Cu(1) Cl(2A) 170,4(1)°; S(1) Cu(1) Cl(1) 131,54(8)°; S(1)

Cu(1) Cl(2) 117,12(7)° і Cl(1) Cu(1) Cl(2) 111,29(6)°). Атом Cu(1) знаходиться практично в площині екваторіальних атомів (відхилення складає $-0,028(1)\text{Å}$). Молекули метилового спирту займають зовнішньосферне положення і пов'язані водневими зв'язками між собою та з атомами нітрогену і оксигену тіоамідного ліганду N(3)–H(3N)⋯O(1S) (H⋯O 1,97 Å, N–H⋯O 153°).

Таким чином, координаційні сполуки $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Hal}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ були отримані з виходом 41–84 % мас. прямим синтезом з використанням протонодонорних розчинників (CH_3OH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), великого надлишку мінеральних кислот (HI, HCl) протягом 5,3–11,0 годин. В зв'язку з вищезазначеними недоліками нами були досліджені інші системи окиснення металеві міді з використанням хлорвмісних вуглеводнів (XB) – CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, замічених тіоамідів у середовищі апротонного розчинника ДМСО.

Дослідження системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9) - \text{XB} - \text{ДМСО}$ проводили за схемою (6):

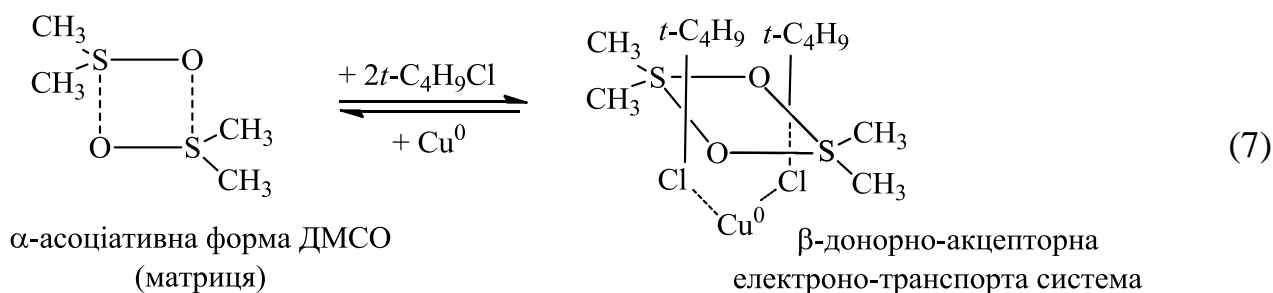


XB: CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; Solv: ДМСО, CH_3OH ; $x = 0 - 2$

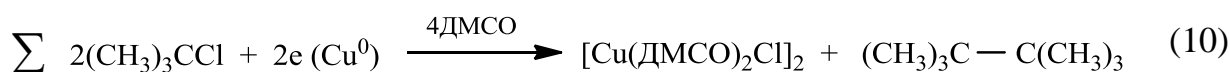
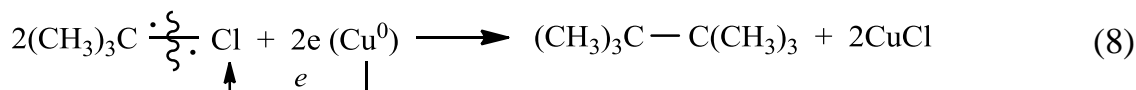
Сполуки 3.10a–3.10d отримували з використанням двостадійної окиснювальної системи:

- $\text{HL}^9 - \text{XB} (t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}) - \text{ДМСО}$ (перша стадія: розчинення металеві міді);
- $\text{HL}^9 - \text{ДМСО} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{HCl} - \text{O}_2$ (друга стадія: утворення кінцевих метал-хелатів за схемою (6)).

Визначальним є утворення та адсорбція димерних α -асоціативних форм ДМСО та ДМСО + XB (β -ДАЕТ система) на мідній поверхні та розчинення металеві міді під дією, наприклад, окислювальної системи $\text{HL} - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{ДМСО}$ з утворенням можливих молекулярних комплексів на металевій поверхні:

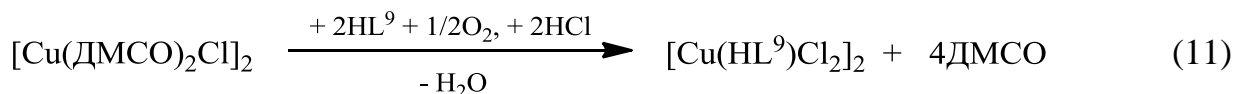


з наступними їх хімічними перетвореннями на матричній поверхні:

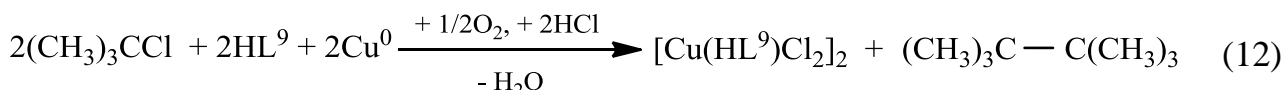


Реакція (схема (10), I стадія) проходить упродовж 1,0–3,0 год за кімнатної температури в розчині органічних речовин ХВ:ДМСО = 4:1. При цьому утворюється комплекс купруму(I): $[\text{Cu}(\text{ДМСО})_2\text{Cl}]_2$ та 2,2,3,3-тетраметилбутан, як продукт рекомбінації двох третбутильних радикалів $2(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

На другій стадії $\text{Cu}^+ - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ окисником виступає кисень повітря, а сама реакція відбувається за схемою (11):



Реакція проходить за 30 хв при нагріванні реакційної маси до 60 °С. При нагріванні проходить розпадання комплексу з перенесенням заряду за схемою: $\text{HL}^9 \cdot \text{ДМСО} \rightarrow \text{HL}^9 + \text{ДМСО}$, а додаткове введення метилового спирту підвищує швидкість окиснення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Підсумувавши рівняння (схеми (10) і (11)), отримуємо загальне рівняння окиснення металеві міді в присутності $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$:



Із стехіометричних залежностей реакцій (10) і (11) випливає, що внесок хлоридних лігандів в кінцеві координаційні сполуки 3.10a–3.10d рівнозначний: 50 % за рахунок відновлення третинного атома карбону в $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ і 50 % за рахунок аніону Cl^- хлоридної кислоти.

При дослідженні системи $\text{Cu}^0 - \text{Thio}(\text{HL}^9) - \text{ХВ} - \text{ДМСО}$ та синтезі координаційних сполук $[\text{Cu}(\text{HL}^9)\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ була встановлена залежність виходу координаційних сполук 3.10a–3.10d від природи хлорвмісних вуглеводнів (табл. 1), що пояснюється їх різною реакційною здатністю у вивченій системі.

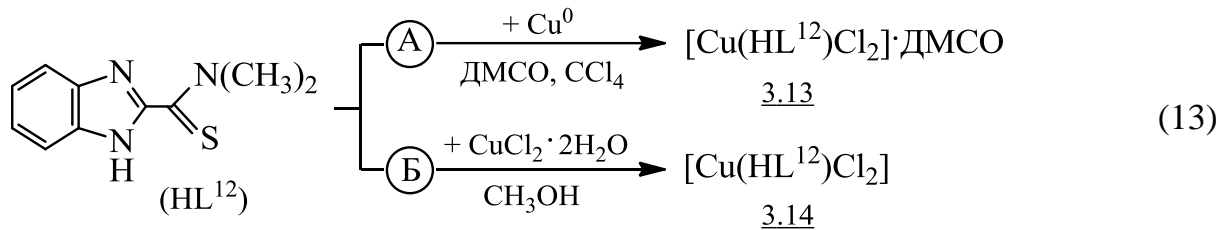
Таблиця 1

Залежність виходу координаційних сполук 3.10a–3.10d від природи хлорвмісних вуглеводнів

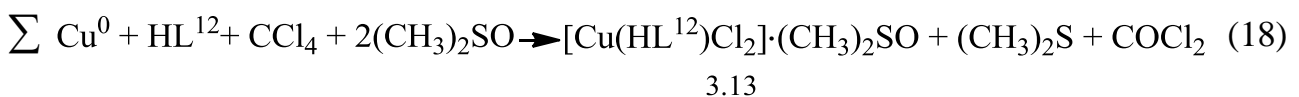
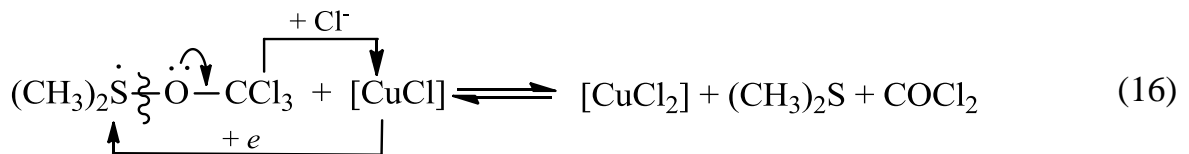
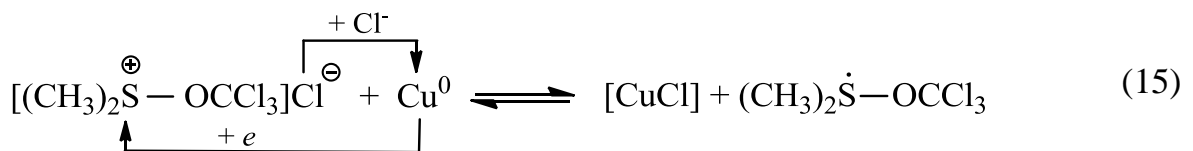
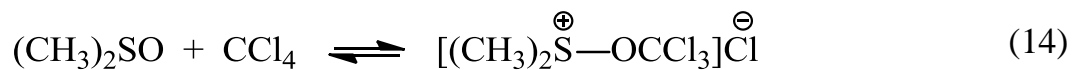
Сполука	<u>3.10a</u>	<u>3.10b</u>	<u>3.10c</u>	<u>3.10d</u>
Хлорвмісний вуглеводень	CCl_4	CHCl_3	C_2HCl_5	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$
Вихід, %	52	71	79	83

Встановлено, що фізико-хімічні характеристики сполук 3.10a–3.10d (вміст N, S, Cu; $T_{пл}$ (з розкладанням)) близькі за значеннями, що вказує на їх ідентичність.

Дослідження системи $Cu^0 - Thio (HL^{12}) - CCl_4 - ДМСО$ проводили за схемою (13):



Прямий синтез сполуки 3.13 (метод А) проводили за кімнатної температури протягом 1,5 год з примусовою подачею інертного газу N_2 та за стехіометричного співвідношення $HL^{12} : Cu^0 = 1 : 1$. Потім температуру підвищували до $60^\circ C$ та витримували реакційну масу впродовж 30 хв. Сполуку 3.14 (метод Б) отримували традиційним/зустрічним синтезом з метою контролю утворення основного продукту 3.13 реакції (схема (13), метод А). Окиснення металеві міді в системі $HL^{12} - CCl_4 - ДМСО$ (схема (13)) на першій стадії проходить аналогічно раніше зазначеному в схемі (7) з утворенням можливих молекулярних комплексів $ДМСО + CCl_4$ на мідній поверхні (β -ДАЕТ систем). В окиснювальній β -ДАЕТ системі σ -зв'язок $CCl_3 \xrightarrow{\sigma} Cl$ взаємодіє з π -зв'язком $(CH_3)_2S \xrightarrow{\pi} O$, що полегшує перенесення електронів від міді на β -систему та синхронне утворення зв'язку $Cl-Cu-Cl$. Такі окисно-відновні перетворення на матрицях можна подати реакціями:



Сумарна реакція (18) свідчить, що комплекс 3.13 утворюється в результаті двостадійного окиснення міді: $Cu^0 - \bar{e} \rightarrow Cu^+$ (перша стадія), $Cu^+ - \bar{e} \rightarrow Cu^{2+}$ (друга стадія), в якому формальним окисником виступає ДМСО в складі молекулярних комплексів (схеми (14) – (16)), що було доведено хроматографічним визначенням диметилсульфіду в реакційній масі. Тетрахлорметан в результаті внутрішньо-молекулярних електронних переходів утворює кінцевий фосген. Необхідно

відмітити, що ДМСО проявляє окислювальні властивості в складі молекулярних комплексів (схеми (15), (16)), подібно третбутилхлориду в складі молекулярних комплексів ДМСО + *t*-C₄H₉Cl (схема (8)). Однак в останньому випадку триметилметанові радикали стабілізувались з утворенням 2,2,3,3-тетраметилбутану.

Склад та будову комплексів 3.13, 3.14 визначали елементним аналізом та ІЧ-спектральними дослідженнями. Просторову будову координаційної сполуки [Cu(HL¹²)Cl₂] · (CH₃)₂SO досліджено методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 3).

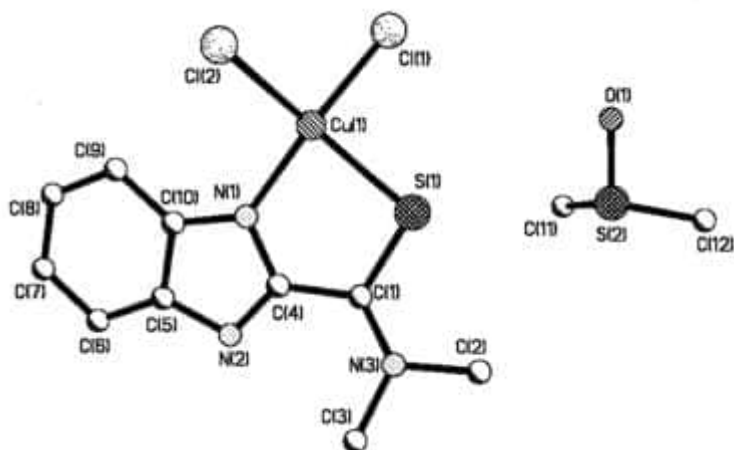
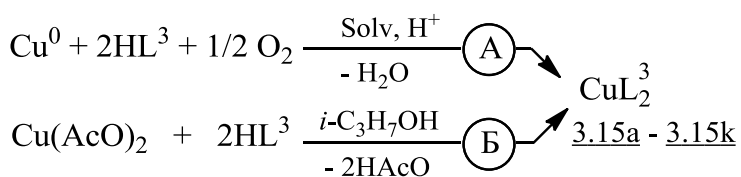


Рис. 3. Структура комплексу [Cu(HL¹²)Cl₂] · (CH₃)₂SO

Кристалічна структура сполуки 3.13 є сольватом комплексу купруму(II) складу [Cu(C₁₀H₁₁N₃S)Cl₂] та ДМСО у співвідношенні 1 : 1. Центральний атом купруму координований двома атомами хлору, а також атомами нітрогену і сульфуру тіоамідного ліганду HL¹². Атом купруму має деформовану плоскочватратну координацію. Атоми хлору, нітрогену і сульфуру не лежать в одній площині (кут між лініями Cl(1) – Cl(2) N(1) – S(1) дорівнює 37,3°). П'ятичленний

металоцикл Cu(1), S(1), C(1), C(4), N(1) знаходиться у конформації «конверт». Відхилення атома S(1) від середньоквадратичної площини інших атомів складає 0,2 Å. Тіонна група S(1)=C(1) трохи розвернута відносно біциклічного фрагмента (торсійний кут S(1) – C(1) – C(4) – N(1) 13,7(8)°).

Дослідження впливу природи органічного розчинника на утворення комплексів купруму(II) в системі Cu⁰ – Thio (HL³) – O₂ – Solv здійснювали за схемою (19). Умови проведення прямого синтезу сполук 3.15а–3.15к (метод А), дослідженні апротонні розчинники (Solv), а також виходи кінцевих комплексів наведені в табл. 2. Синтез сполук 3.15а–3.15к проводили, як правило, за кімнатної температури протягом 1,5–3,5 год при перемішуванні реакційної маси та примусової подачі кисню повітря до



повного розчинення металеві міді у реакційній масі. Бензол, який має донорне число $DN_{\text{SbCl}_5} = 0,0$ кДж/моль,

навіть при нагріванні реакційної маси до ~ 75 °С протягом 3,5 год, практично не розчиняє металеву мідь. Таке ж незначне розчинення металеві міді спостерігали і при використанні піридину ($DN_{\text{SbCl}_5} = 138,12$ кДж/моль). Виходи інших координаційних сполук 3.15b–3.15f з використанням досліджених апротонних розчинників (ацетонітрил, ацетон, етилацетат, діетиловий етер, ДМФА) мали проміжні значення в порівнянні із зазначеними раніше граничними апротонними розчинниками (табл. 2). Максимальний вихід був отриманий для сполуки 3.15i з використанням апротонного розчинника ДМСО. Склад та будову сполук 3.15а–3.15к встановлювали елементним аналізом, ІЧ-спектральними дослідженнями та зустрічним/ традиційним синтезом (метод Б).

Умови синтезу та вихід координаційних сполук 3.15a–3.15k методом прямого синтезу

Сполука	Температура t , °C	Час τ , год	Стехіометричне співвідношення реагентів			Розчинник		Вихід, %
			$v(\text{HL}^3)/v(\text{Cu}^0)$	$v(\text{Solv})/v(\text{Cu}^0)$	$v(\text{HOAc})/v(\text{Cu}^0)$	Назва	DN_{SbCl_5} , кДж/моль	
<u>3.15a</u>	72–75	3,5	1,0	70	30	бензол	0,00	сліди
<u>3.15b</u>	25	3,5	1,0	70	30	ацетонітрил	59,02	9,0
<u>3.15c</u>	25	3,5	1,0	70	30	ацетон	71,15	13,0
<u>3.15d</u>	25	3,5	1,0	70	30	етилацетат	71,57	12,0
<u>3.15e</u>	25	3,5	1,0	70	30	діетиловий етер	80,36	14,0
<u>3.15f</u>	25	2,0	1,0	70	30	ДМФА	111,33	44,0
<u>3.15i</u>	25	1,5	1,0	70	30	ДМСО	124,73	89,0
<u>3.15k</u>	25	3,5	1,0	70	30	піридин	138,12	4,0

Сполуки 3.15a–3.15k, що були отримані з використанням різних апротонних розчинників, є дрібнокристалічними осадами коричневого або бордового кольору із ідентичними або дуже близькими фізико-хімічними характеристиками (вміст N, S, Cu; $T_{\text{пл}}$ (з розкладанням)), що підтверджує їх ідентичність. В ІЧ-спектрах сполук 3.15a–3.15k фіксували відсутність валентних коливань $\nu(\text{N–H})$ групи тіоамідного фрагмента, що вказує на депротоновану форму тіоамідного ліганду, який входить до складу метал-хелату CuL_2^3 . Дані впливу природи апротонних розчинників (DN_{SbCl_5}) на вихід координаційних сполук 3.15a–3.15k наведено в табл. 2, а їх графічна інтерпретація на рис. 4, що вказує на встановлену нами екстремальну залежність виходу координаційних сполук 3.15a–3.15k від донорної активності (DN_{SbCl_5}) досліджених апротонних розчинників.

Наведена екстремальна залежність (рис. 4), безумовно, визначається вибірковою адсорбцією на мідній поверхні не лише досліджених апротонних розчинників, а й тіоамідного ліганду HL^3 . Тобто, швидкість окиснення металеві міді (отримання координаційних сполук купруму(II)) визначається як їх електродонорними властивостями ($W = f(DN_{\text{SbCl}_5})$), так і вибірковою адсорбцією або їх резонансними потенціалами ($W = f(I_r)$). Врахування цих факторів дозволяє цілеспрямовано керувати процесом комплексоутворення в умовах прямого синтезу.

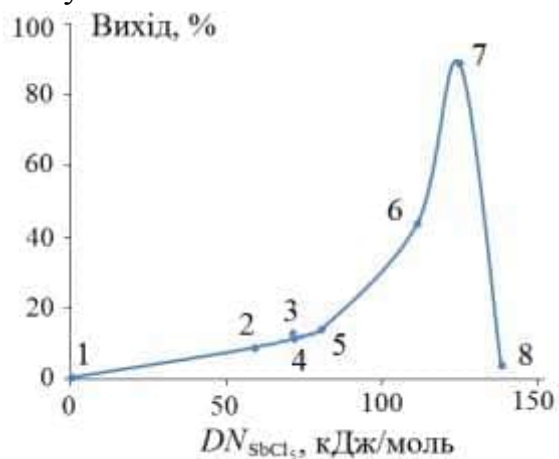


Рис. 4. Залежність виходу координаційних сполук 3.15a–3.15k в системі $\text{Cu}^0 - \text{Thio} - \text{O}_2 - \text{Solv}$ від донорних чисел апротонних розчинників: 1 – бензол; 2 – ацетонітрил; 3 – ацетон; 4 – етилацетат; 5 – діетиловий етер; 6 – ДМФА; 7 – ДМСО; 8 – піридин

Дослідження природи тіоамідного ліганду на утворення комплексів купруму(II) в умовах прямого синтезу. Вплив природи тіоамідного ліганду (HL) на вихід координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ в першому приближенні пов'язували з їх основними властивостями (табл. 3). Однак при дослідженні системи $\text{Cu}^0 - \text{HL}^{1,2} - t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} - \text{DMCO}$ нами не були виділені сполуки

Таблиця 3 $[\text{Cu}(\text{HL}^{1,2})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$, незважаючи на те, що ці ліганди є найбільш основні. Задовільна залежність, що пов'язує вихід комплексів

Значення pK_a тіоамідів та виходи координаційних сполук загальної формули $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$

Тіо-амід	pK_a	[Cu(HL)Cl ₂] ₂ · xSolv, вихід, %	
		прямий метод	традиційний метод
HL ¹	10,81	–	85
HL ²	11,00	–	87
HL ³	9,67	41	46
HL ⁶	10,20	63	75
HL ⁸	9,85	58	92

$[\text{Cu}(\text{HL}^{1,2})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ з природою досліджених тіоамідів, отримана при врахуванні величини хелатного ефекту цих комплексів. У випадку можливого утворення чотиричленних циклів (ліганди HL¹, HL²) хелатний ефект суттєво менший, ніж при утворенні п'ятичленних циклів (ліганди HL³, HL⁶, HL⁸). При утво-

ренні комплексів з однаковим хелатним циклом враховували основність тіоамідів, що дало змогу встановити такий ряд: HL⁶ > HL⁸ > HL³ > HL¹ ≈ HL². Вплив основності тіоамідних лігандів на вихід комплексів $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ при утворенні п'ятичленних хелатних циклів та з однаковим гетероциклічним (бензімідазольним) фрагментом можна навести таким рядом: HL⁷ > HL¹⁰ > HL¹¹ > HL⁹ > HL⁸. Наведений ряд засвідчує, що введення в N-арильне ядро електронодонорних замісників підвищує основні властивості ариламідів бензімідазоліл-2-тіокарбонової кислоти, збільшує стійкість утворених комплексів $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ та їх вихід.

У четвертому розділі наведені результати досліджень функціональних властивостей координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. У трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід (HL¹³⁻¹⁷) – олива I-20А – сталь 45» встановлено утворення в процесі тертя координаційних сполук CuL_2^{13-17} , які забезпечують високі протизношувальні і антифрикційні властивості. Вивчена також рістрегулююча активність синтезованих координаційних сполук щодо деяких сільськогосподарських рослин.

Дослідження трибохімічної системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – олива I-20А – сталь 45» проводили з метою визначення впливу тіоамідів HL¹³⁻¹⁷, що входили до складу мастильних композицій, на їх триботехнічні характеристики: I_g та $f_{\text{тр}}$. Склад мастильних композицій, що підлягали трибохімічним дослідженням в означеній парі тертя, складався із тіоамідів HL¹³⁻¹⁷ в кількості 0,06 % та базової оливи I-20А в кількості 99,94 % мас. (табл. 4, композиції 1–5).

Склад мастильних композицій «олива I-20А – тіоамід» та їх протизношувальні та антифрикційні властивості

Композиція	Склад композиції, %			Зношення зразка I_g , мг, при контактному тиску P , МПа					Коефіцієнт тертя $f_{тр}$ при контактному тиску P , МПа				
	HL	% мас	Олива I-20А	8	12	16	20	24	8	12	16	20	24
1	HL ¹³	0,06	до 100	0,043	0,088	0,133	0,495	0,850	0,023	0,024	0,025	0,029	0,032
2	HL ¹⁴	0,06	до 100	0,033	0,050	0,067	0,350	0,600 ¹⁾	0,025	0,026	0,027	0,051	0,080
3	HL ¹⁵	0,06	до 100	0,000	0,130	0,267	0,431	0,587	0,030	0,031	0,033	0,052	0,073
4	HL ¹⁶	0,06	до 100	0,000	0,128	0,250	0,388	0,525	0,033	0,050	0,067	0,066	0,064
5	HL ¹⁷	0,06	до 100	0,000	0,093	0,180	0,235	0,300	0,057	0,058	0,059	0,057	0,055
6	Базова олива I-20А			0,600	0,741	0,900	–	–	0,042	0,049	0,052	0,052	0,056

Примітка. ¹⁾ Значення отримано при контактному тиску 22 МПа.

Дослідження проводили на машині тертя СМЦ-2 при контактному навантаженні 8–24 МПа і температурі 25 °С протягом 3 год. Отримані дані щодо протизношувальних (I_g) та антифрикційних властивостей ($f_{тр}$) досліджених композицій від контактних навантажень подано у вигляді графічних залежностей на рис. 5.

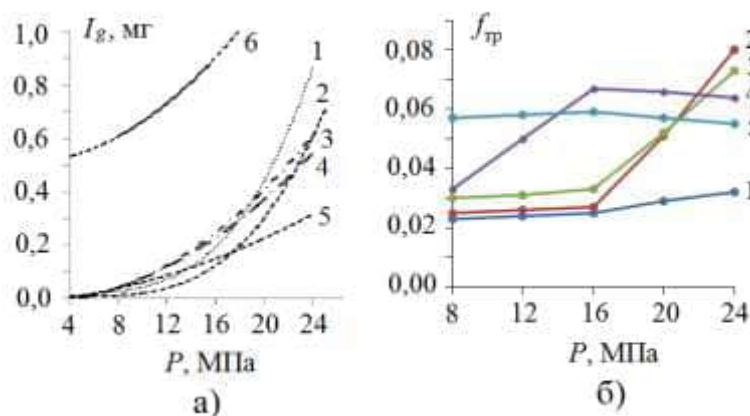


Рис. 5. Залежність зношення (а) та коефіцієнту тертя (б) від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива I-20А + тіоамід»:
1 – HL¹³, 2 – HL¹⁴; 3 – HL¹⁵;
4 – HL¹⁶; 5 – HL¹⁷; 6 – I-20А;
($t = 25$ °С, $\tau = 3,0$ год)

Криві залежностей $I_g - P$ є найбільш важливими та інформативними в діапазоні контактних навантажень 8–16 МПа (рис. 5а). При цьому для тіоамідів з N-арильним фрагментом (HL¹³, HL¹⁶, HL¹⁷), а також HL¹⁴ отримали найкращі результати, тоді як при збільшенні контактного тиску до 24 МПа ряд протизношувальної активності змінюється на такий: HL¹⁷ > HL¹⁶ > HL¹⁵ > HL¹³ > HL¹⁴, що можна пояснити зменшенням термічної стабільності досліджених тіоамідів в такій же послідовності. Так, в наведеному ряду тіоамід (HL¹⁴) є найменш стійкою сполукою і відповідно займає останнє місце.

Досліджені мастильні композиції, до складу яких входили тіоаміди HL¹³⁻¹⁷, мають на кривих залежностей $f_{тр} - P$ «критичну» точку перегину при контактному

тиску 16 МПа (рис. 5б). До цього значення при збільшенні контактного навантаження для всіх мастильних композицій (HL¹³⁻¹⁷) коефіцієнт тертя прямолінійно зростає, але при збільшенні навантаження $f_{тр}$ зростає лише для мастильних композицій (HL¹³, HL¹⁵, HL¹⁴), тоді як для мастильних композицій (HL¹⁶, HL¹⁷) $f_{тр}$ неочікувано зменшується. Таку аномальну залежність можна пояснити тим, що до мастильних композицій входять тіоаміди, які містять атоми хлору (HL¹⁶) та бром (HL¹⁷) в N-арильному фрагменті.

Дослідження трибохімічних систем «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід (HL¹³, HL¹⁷) – ДМФА – олива І-20А – сталь 45» та «бронза БрАЖ 9-4 – хелат (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷) – ДМФА – олива І-20А – сталь 45» проводили з метою визначення впливу активних пар «тіоамід (HL¹³, HL¹⁷) + ДМФА» і «хелат (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷) + ДМФА», що входили до складу мастильних композицій, на їх протизношувальні властивості. Передбачалось, що аналіз отриманих результатів щодо зношення (I_g) досліджених трибохімічних систем, до складу яких входили активні пари «тіоамід (HL¹³, HL¹⁷) + ДМФА» і «хелат (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷) + ДМФА» дозволять встановити роль апротонного розчинника ДМФА в утворенні координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами в досліджених парах тертя. Склад досліджених мастильних композицій, отримані протизношувальні характеристики (I_g) при різному контактному тиску наведені в табл. 5 та на рис. 6.

Отримані результати вказують на те, що:

- зміна величини зношення при зміні контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» для досліджених мастильних композицій відбувається у вузькому інтервалі значень I_g : для мастильних композицій 7–9 (рис. 6а) складає 0,013–0,041 мг, а для композицій 10–12 (рис. 6б) 0,011–0,040 мг;

- наведені вище інтервали зміни величини зношення в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» практично однакові, що дозволяє зробити висновок про єдиний механізм протизношувальної дії досліджених мастильних композицій, до складу яких входять активні пари «тіоамід (HL¹³, HL¹⁷) + ДМФА» і «хелат (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷) + ДМФА» (табл. 5);

- близькі значення I_g досліджених композицій 7–12, наприклад, при $P = 16$ МПа вказують на те, що діючими речовинами, які забезпечують протизношувальні властивості дослідженої пари тертя, є, безумовно, координаційні сполуки CuL₂¹³ та CuL₂¹⁷, що входять до складу індустріальної оливи І-20А;

- різниця в значеннях I_g для композицій 1 (HL¹³) і 7 (HL¹³ + ДМФА) (рис. 6а, табл. 5), наприклад, при $P_k = 16$ МПа, складає 4,4 рази, а для композицій 5 (HL¹⁷) і 10 (HL¹⁷ + ДМФА) (рис. 6б, табл. 5) при такому ж контактному тиску – 16,4 рази, що свідчить про дуже суттєвий вплив апротонного розчинника ДМФА на процес розчинення металеві міді та утворення комплексів купруму(II) з тіоамідами в процесі тертя.

Склади мастильних композицій «олива I-20A + тіоамід + ДМФА» і «олива I-20A + хелат Cu(II) + ДМФА» та їх протизношувальні властивості

Композиція	Склад композиції, % мас				Зношення I_g , мг, при контактному тиску P , МПа				
	тіоамід HL	CuL ₂ ⁿ	ДМФА	I-20A	8	12	16	20	24
1	HL ¹³ , 0,06	–	–	до 100	0,043	0,088	0,133	0,495	0,850
7	HL ¹³ , 0,06	–	3,0	до 100	0,040	0,027	0,030	0,038	0,039
8	–	CuL ₂ ¹³ , 0,06	3,0	до 100	0,010	0,014	0,018	0,027	0,013
9	HL ¹³ , 0,03	CuL ₂ ¹³ , 0,03	3,0	до 100	0,024	0,034	0,026	0,041	0,034
5	HL ¹⁷ , 0,06	–	–	до 100	0,000	0,093	0,180	0,235	0,300
10	HL ¹⁷ , 0,06	–	3,0	до 100	0,035	0,022	0,011	0,032	0,030
11	–	CuL ₂ ¹⁷ , 0,06	3,0	до 100	0,000	0,011	0,016	0,025	0,021
12	HL ¹⁷ , 0,03	CuL ₂ ¹⁷ , 0,03	3,0	до 100	0,000	0,019	0,034	0,040	0,033

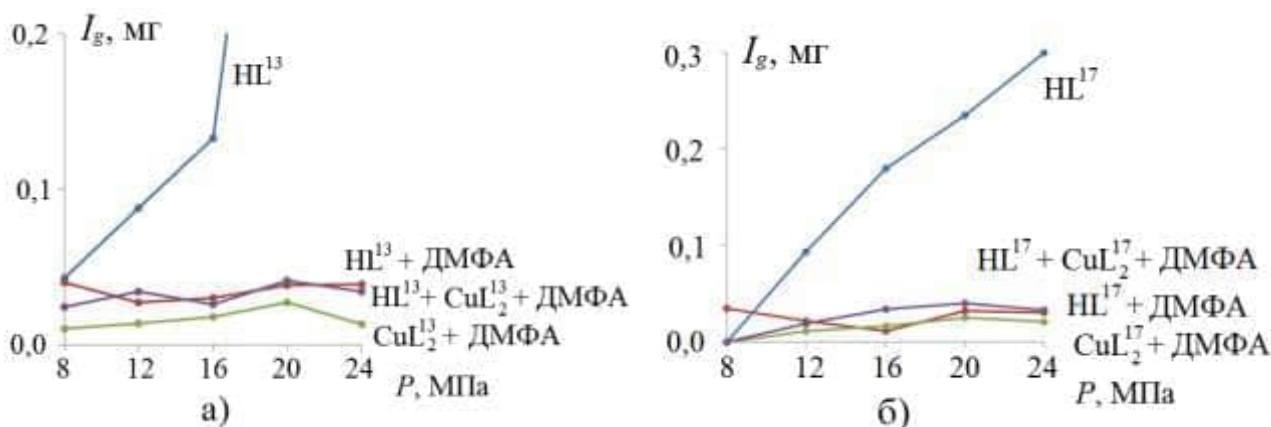


Рис. 6. Залежність зношення від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» ($t = 25$ °С, $\tau = 3,0$ год) з мастильними композиціями:
 а) «олива I-20A + тіоамід HL¹³ + ДМФА» і «олива I-20A + хелат CuL₂¹³»;
 б) «олива I-20A + тіоамід HL¹⁷ + ДМФА» і «олива I-20A + хелат CuL₂¹⁷»

Послідовне ускладнення мастильних композицій 1–12 шляхом додавання до базової оливи I-20A ДМФА, тіоамідних комплексонів (HL¹³–HL¹⁷), метал-хелатів купруму(II) на їх основі (CuL₂¹³, CuL₂¹⁷) дозволило не лише встановити ряд протизношувальної активності додатків до індустріальної оливи I-20A:

Додатки до оливи I-20A	I-20A	>	ДМФА	>	HL ¹³	>	HL ¹³ + ДМФА	>	CuL ₂ ¹³ + ДМФА
I_g , мг	0,6004		0,0928		0,0430		0,0400		0,0100

а і дослідити вплив кожного із чинників на триботехнічні характеристики в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45».

Дослідження рістрегулюючої активності синтезованих сполук. Вивчено дію комплексів купруму(II) на основі заміщених тіоамідів CuL_2^2 , CuL_2^3 на схожість насіння та проростки деяких сільськогосподарських культур та встановлено оптимальну концентрацію, за якої зафіксовані кращі показники рістрегулюючої дії досліджених сполук. У контрольних дослідах не використовували стимулятори росту рослин, а як еталон – індоліл-3-оцтову кислоту (ІОК-3). Отримані результати наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Дія координаційних сполук купруму(II) на основі тіоамідів на схожість насіння та проростки деяких сільськогосподарських культур

Показник	Зростання (рази) у порівнянні		
	з контро- лем	з ІОК-3	з тіоамі- дом
Схожість насіння пшениці, кукурудзи та соняшнику	1,10–1,47	1,08–1,38	1,03–1,11
Маса проростків пшениці, кукурудзи та соняшнику	1,09–1,20	0,94–1,07	1,01–1,05
Довжина 2-го міжвузля проростків квасолі	1,20; 1,34	1,13; 1,26	1,01; 1,13
Приріст сирової вегетативної маси квасолі	1,12; 1,32	1,04; 1,22	0,93; 1,10
Схожість насіння салату сорту «Берлінський»	1,18; 1,23	1,10; 1,14	1,02; 1,07
Довжина проростків салату сорту «Берлінський»	1,17; 1,39	1,07; 1,28	0,94; 1,11

Отже, можна констатувати, що досліджені координаційні сполуки на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів мають добре виражену рістрегулюючу дію, яка в переважній більшості випадків перевищує еталонний зразок, та можуть бути рекомендовані для розширених досліджень їх біологічної активності.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене наукове завдання – отримання координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення методом прямого синтезу, дослідження їх фізико-хімічних та функціональних властивостей.

1. Розроблено методики прямого синтезу координаційних сполук купруму(II) із заміщеними тіоамідами. Показано, що їх склад і будову можна змінювати залежно від окисника, природи органічного розчинника, тіоаміду та їх стехіометричних співвідношень у реакційній масі. Прямим методом синтезовано 23 координаційні сполуки.

2. Методами елементного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, зустрічного/ традиційного синтезу та рентгеноструктурного аналізу встановлено склад і будову отриманих координаційних сполук.

3. Встановлено, що утворення та вихід координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]_2 \cdot x\text{Solv}$ залежить від хелатного ефекту реакцій комплексоутворення та основності тіоамідів:

– для комплексів з різними хелатними циклами встановлено такий ряд активності досліджених тіоамідів $HL^6 > HL^8 > HL^3 > HL^1 \approx HL^2$;

– для комплексів з однаковими хелатними циклами, але з різними гетероциклічними фрагментами встановлено такий ряд активності досліджених тіоамідів $HL^6 > HL^8 > HL^3$, який визначається зміною їх основних властивостей;

– для комплексів з однаковими хелатними циклами, і з однаковим гетероциклічним фрагментом встановлено такий ряд активності досліджених тіоамідів $HL^7 > HL^{10} > HL^{11} > HL^9 > HL^8$, який визначається зміною їх основних властивостей.

4. Досліджено трибохімічні системи «бронза БрАЖ 9-4 – тіоамід – Solv – олива I-20А – сталь 45» та вплив природи заміщених тіоамідів і відповідних комплексів купруму(II) на протизношувальні (I_g) і антифрикційні ($f_{тр}$) властивості. Послідовним ускладненням трибохімічних систем за рахунок додавання до базової оливи I-20А ДМФА, тіоамідів (HL^{13} – HL^{17}) та метал-хелатів купруму(II) (CuL_2^{13} , CuL_2^{17}) встановлено, що покращення протизношувальних властивостей (I_g) досліджених мастильних композицій визначається утворенням в процесі трибохімічних реакцій координаційних сполук купруму(II). Так, при контактному навантаженні 16 МПа зношення зменшується в 33,3 і 50,0 рази для тіоаміду HL^{13} та комплексу CuL_2^{13} відповідно порівняно з базовою оливою I-20А.

5. Досліджено рїстрегулюючу активність координаційних сполук купруму (II) з тіоамідами різного заміщення. Встановлено, що координаційні сполуки CuL_2^3 , CuL_2^2 є перспективними для застосування як регулятори росту деяких сільськогосподарських культур (пшениці, кукурудзи, соняшнику, квасолі, салату).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання : монографія / А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко**, В. А. Волошинець; за заг. ред. А. П. Ранського. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с. (*Особистий внесок здобувача: написано розділ 1: підрозділи 1.1, 1.2; розділ 3: підрозділ 3.2.2*).

2. Ranskiy A. Direct synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, **N. Didenko** // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol 8, № 4. – P. 371–378. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі*).

3. Ranskiy A. Synthesis of heterocyclic thioamides and based on them copper(II) coordination compounds / A. Ranskiy, **N. Didenko**, O. Gordienko // Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol 11, № 1. – P. 11–18. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу гетероциклічних тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі*).

4. Ранський А. П. Синтез алкіламідів гетарил-2-тіокарбонової кислоти та комплексних сполук купруму(II) на їх основі. / А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, О. А. Гордієнко // Укр. хім. журнал. – 2016. – Т. 82, № 8. – С. 117–125. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу аліфатичних тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі*).

5. Взаємодія сильних мінеральних та органічних кислот з гетероциклічними тіоамідами / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко**, М. В. Євсєєва, Т. О. Процько // Укр. хім. журнал. – 2014. – Т. 80, № 9. – С. 61–65. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження взаємодії гетероциклічних тіоамідів із сильними мінеральними кислотами*).

6. Хімія тіоамідів. Повідомлення XIII. Прямий синтез *трис*[2-(N,N-диметилтіокарбамоїл)бензімідазолято-1]кобальту(III) / [**Н. О. Діденко**, А. П. Ранський, О. В. Штеменко, Л. О. Соколова] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 23–26. (*Особистий внесок здобувача: здійснено експериментальні дослідження синтезу прямим та традиційним методами комплексів Co(III) на основі аліфатичного тіоаміду*).

7. Сульфурвмісні комплекси як потенційні антидоти при отруєнні сполуками ртуті / [А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, О. А. Гордієнко, Т. М. Авдієнко] // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Серія: хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – № 812. – С. 36–42. (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз можливого використання сульфурвмісних сполук як антидотів отруєння сполуками ртуті*).

8. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим [електронний ресурс] / [А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 4 с. Режим доступу до журн. : <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано резонансні потенціали мідної поверхні і тіоамідних лігандів в парі тертя «бронза-сталь»*).

9. **Діденко Н. О.** Синтез, будова та біологічна активність комплексів кобальту(II), (III) / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 3. – С. 182–188. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано використання комплексів Co(II, III) як біологічно активних сполук*).

10. **Діденко Н. О.** Прямий синтез комплексів з нульвалентного Кобальту та органічних сполук / Н. О. Діденко, А. П. Ранський // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2014. – № 2. – С. 11–20. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано синтез координаційних сполук кобальту(II) методом прямого синтезу*).

11. Ранський А. П. Транс-ефект і структурні перетворення в квадратно-площинних тіоамідних комплексах / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, **Н. О. Діденко** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2015. – № 2. – С. 22–27. (*Особистий внесок здобувача: розглянуто структурні перетворення квадратно-площинних тіоамідних комплексів*).

12. Пат. 93606 Україна МПК А01N 37/18, А01P 21/00. Застосування п-толуїдиду тіобензойної кислоти як стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404285 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез і виділення ароматичного тіоаміду*).

13. Пат. 93609 Україна МПК⁶ А01N 37/18. Біс(N-р-анізидато тіобензойної кислоти)купруму (II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Панченко Т. І. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404294 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу купруму(II) на основі ароматичного тіоаміду*).

14. Пат. 93607 Україна МПК А01N 37/18, C01G 3/00, A01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато)купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.** ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404290 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу купруму(II) на основі гетероциклічного тіоаміду*).

15. Пат. 93611 Україна МПК А01N 37/18, C01G 51/00, A01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)кобальту(II), сольватованого ізопропіловим спиртом, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404308 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу кобальту(II) на основі ароматичного тіоаміду*).

16. Пат. 93612 Україна МПК⁶ А01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.** ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404310 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу кобальту(II) на основі гетероциклічного тіоаміду*).

17. Пат. 93605 Україна МПК А01N 37/18, C01G 9/00, A01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)цинку, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / Ранський А. П., **Діденко Н. О.**, Гордієнко О. А. ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404277 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19. (*Особистий внесок здобувача: досліджено синтез комплексу цинку(II) на основі ароматичного тіоаміду*).

18. Координаційні сполуки Со(II) на основі тіоамідних лігандів / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Н. О. Діденко** // Збірник наук. статей [II-й Всеукраїнський з'їзд екологів], (Вінниця, 23-26 вересня 2009 р.). – Вінниця, 2009. – С. 390–393. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

19. Біологічна активність координаційних сполук Со(II)/Со(III), Cu(II)/Cu(III) з S, N, O-лігандним оточенням / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, **Н. О. Діденко** // Збірник наук. статей [II – й Всеукраїнський з'їзд екологів], (Вінниця, 23-26 вересня 2009 р.). – Вінниця, 2009. – С. 393–397. (*Особистий внесок здобувача: проаналізовано особливості біологічної активності комплексів Со(II, III) і Cu(II, III) з органічними лігандами*).

20. Тиоамиды и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, **Н. А. Диденко**, М. В. Евсеева, А. Г. Панасюк // Матеріали III Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології»], (Київ, 20-24 вересня 2010 р.). – Одеса : Астропринт, 2010. – С. 21–22. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

21. Координаційні сполуки кобальту (II) з гетероциклічними тіоамідами / А. П. Ранський, **Н. О. Діденко**, М. В. Євсєєва // Тези допов. XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН. (Харків, 27 червня-1 липня 2011 р.). – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, – 2011. – С. 114. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

22. Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук Купруму(II) та Кобальту(II) на основі тіоамідів / **Н. О. Діденко**, А. П. Ранський // Збірник тез допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 19-24 травня 2014 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С.133. (*Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

23. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустриальних олив / [**Н. О. Діденко**, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Матеріали V Міжнародн. науково-техн. конф. [«Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів»], (Київ, 6-10 жовтня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 336–337. (*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів досліджень, обробку та узагальнення отриманих результатів, підготовлено тези доповіді*).

24. **Діденко Н. О.** Комплексоутворення нульвалентних кобальту та купруму з N,N-діетилдитіокарбаматом натрію в диполярних апротонних розчинниках / Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко, А. П. Ранський // Тези допов. VII Міжнародн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених [«Хімія та сучасні технології»], (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С. 97–98. (*Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

25. **Діденко Н. О.** Синтез алкіл-, аріламідів гетарил-2-тіокарбонової кислоти та комплексних сполук купруму(II) на їх основі / Н. О. Діденко, О. М. Господарець, О. А. Гордієнко // Збірник тез допов. Дев'ята Українська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю [«Хімічні проблеми сьогодення»], (Вінниця, 29-30 березня 2016 р.). – Вінниця, 2016. – С. 68. (*Особистий внесок здобувача: зроблено вибір об'єктів досліджень, обробку та узагальнення отриманих результатів та підготовлено тези доповіді*).

26. Ранський А. Синтетичні основи отримання додатків до індустриальних олив із вторинної промислової сировини / А. Ранський, Т. Панченко, **Н. Діденко** // Збірник тез допов. VIII Міжнародн. науково-техн. конф. [«Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»], (Львів, 16-21 травня 2016 р.). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С. 29. (*Особистий внесок здобувача: проведено узагальнення та інтерпретацію результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

АНОТАЦІЯ

Діденко Н. О. Прямий синтез координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Дисертаційна робота присвячена прямому синтезу координаційних сполук купруму(II) з тіоамідами різного заміщення в протонних та апротонних розчинниках, дослідженню їх фізико-хімічних та функціональних властивостей. Досліджено вплив окисника, природи органічного розчинника, тіоамідного ліганду та умов отримання координаційних сполук купруму(II) у системі Cu – Thio – Oх – Solv. Встановлено, що склад і будову комплексів купруму(II) з тіоамідами різного заміщення можна змінювати залежно від окисника, природи тіоамідного ліганду, органічного розчинника, а також їх стехіометричних співвідношень у реакційному середовищі. Розроблено методики прямого синтезу 23 координаційних сполук, встановлено їх склад та будову сучасними фізико-хімічними методами. Методом РСА досліджено будову координаційних сполук купруму(II): $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2)\text{Cl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Досліджено вплив тіоамідів, їх комплексів купруму(II) та ДМФА на протизношувальні і антифрикційні властивості мастильних композицій на основі індустриальної оливи I-20А в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45». Встановлено, що покращення експлуатаційних характеристик мастильних композицій визначається утворенням у процесі трибохімічних реакцій координаційних сполук купруму(II). Досліджено рістрегулюючу активність синтезованих сполук і показано перспективність подальшого вивчення їх біологічної активності.

Ключові слова: прямий синтез, тіоаміди, координаційні сполуки купруму(II), кристалічна будова, протонні і апротонні органічні розчинники, протизношувальні та антифрикційні властивості, рістрегулююча активність.

АННОТАЦИЯ

Диденко Н. А. Прямой синтез координационных соединений меди(II) с тиоамидами разного замещения. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франка, Львов, 2017.

Диссертационная работа посвящена прямому синтезу координационных соединений меди(II) с тиоамидами разного замещения в протонных и апротонных растворителях, исследованию их физико-химических и функциональных свойств. Изучено влияние окислителя, природы органического растворителя, тиоамидного лиганда и условий образования координационных соединений меди(II) в системе Cu – Thio – Oх – Solv. В качестве окислителей исследованы I_2 , ДМСО в инертной атмосфере (N_2), кислород воздуха в кислой среде (HCl и HAcO), хлорсодержащие углеводороды (CCl_4 , CHCl_3 , C_2HCl_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$). Синтез проводили в среде протонных (CH_3OH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и апротонных (C_6H_6 , CH_3CN , CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, ДМФА, ДМСО) органических растворителей. Показано, что выход синтезированных координационных соединений зависит как от электронодонорных свойств органических растворителей, так и от хелатного эффекта и основности тиоамидов. Установлены ряды активности использованных

тиоамидов в реакциях комплексообразования. Определено, что состав и строение комплексов меди(II) с тиоамидами разного замещения можно варьировать в зависимости от окислителя, природы тиоамидного лиганда, органического растворителя, а также их стехиометрических соотношений в реакционной среде. Разработаны методики прямого синтеза 23 координационных соединений с выходом 33,5–92 %, установлены их состав и строение современными физико-химическими методами. Методом РСА исследовано строение двух координационных соединений меди(II): $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2)\text{Cl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Исследовано влияние тиоамидов, их медных(II) комплексов, а также ДМФА на противоизносные и антифрикционные свойства смазочных композиций на основании масла И-20А в трибохимической системе «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» и установлено, что улучшение эксплуатационных характеристик исследованных смазочных композиций определяется образованием в процессе трибохимических реакций координационных соединений меди(II). Исследовано рострегулирующую активность синтезированных соединений и показано перспективность дальнейшего изучения их биологической активности.

Ключевые слова: прямой синтез, тиоамиды, координационные соединения меди(II), протонные и апротонные органические растворители, кристаллическое строение, противоизносные и антифрикционные свойства, рострегулирующая активность.

ABSTRACT

Natalia O. Didenko. Direct synthesis of coordination compounds of Copper(II) with thioamides of various substitution. – Manuscript.

The thesis for obtaining Ph.D. of chemical sciences by specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The thesis is dedicated to direct synthesis of coordination compounds of Copper(II) with thioamides of various substitution in protic and aprotic solvents, research of their physicochemical and functional properties. Explored the influence of the oxidant, nature of the organic solvent, thioamide ligand and conditions of the obtaining of coordination compounds of Copper(II) in the system Cu – Thio – Ox – Solv. It was found, that composition and structure of the complexes of Copper(II) with thioamides of various substitution could be changed depending on the oxidant, nature of thioamide ligand, organic solvent and their stoichiometric ratio in reaction media. Developed methods of the direct synthesis of 23 coordination compounds, established their composition and structure using modern physicochemical methods. By using X-ray crystallography was explored the structure of Copper(II) complexes: $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2)\text{Cl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Explored the influence of thioamides, their Copper(II) complexes and DMF on anti-wear and friction-reducing properties of lubricating compositions based on industrial oil I-20A in the tribochemical system «bronze – steel». It was found that the increase of the performance of lubricating compositions was determined by a forming of coordination compounds of Copper(II) during tribochemical reactions. Explored a plant growing activity of the synthesized compounds and shown a perspective of the further studying of their biological activity.

Keywords: direct synthesis, thioamides, coordination compounds of Copper(II), crystal structure, protic and aprotic organic solvents, anti-wear and friction-reducing properties, plant growing activity.